

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-88192
(P2002-88192A)

(43)公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C 08 L 9/00	C 08 L 9/00		4 J 0 0 2
B 60 C 1/00	B 60 C 1/00		A
C 08 K 3/04	C 08 K 3/04		
3/06	3/06		
3/36	3/36		

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-221958(P2001-221958)	(71)出願人	390040431 コンティネンタル・アクチエンゲゼルシャ フト CONTINENTAL AKTIENG ESELLSCHAFT ドイツ連邦共和国、30165 ハノーバー、 ファーレンヴアルダー・ストラーセ、9
(22)出願日	平成13年7月23日 (2001.7.23)	(72)発明者	ディートマル・ゼーネン ドイツ連邦共和国、ラウエナウ、ローテブ ライテ、22
(31)優先権主張番号	0 0 1 1 5 8 5 2 : 6	(74)代理人	100069556 弁理士 江崎 光史 (外3名)
(32)優先日	平成12年7月24日 (2000.7.24)		
(33)優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゴム混合物

(57)【要約】

【課題】 良好に加工でき且つ混合できそしてその加硫物が摩擦による黒色のマークの発生および加硫物が表面に長期間接触することによる該表面の暗色変色が生じるという欠点を有していない加硫性ゴム混合物の提供。

【解決手段】 少なくとも1種類のジエン系エラストマー、フィラーとしての少なくとも微細粉末沈降珪酸およびカーボンブラック、可塑剤、少なくとも1種類のシラン系連結剤並びに他の通例の添加物を含有する芳香族ブロセス油不含加硫性ゴム混合物であって、該混合物が一可塑剤として5～60 phr (100重量部のゴム総重量を基準とする重量部) の少なくとも1種類の鉱油系可塑剤および1～20 phrの少なくとも1種類のグリセリドおよび/またはファクチスを含有し、該可塑剤が鉱油系可塑剤の総重量部を基準として (IP 346に従う方法によりDMSO抽出で測定される) 3重量%より少ない多環芳香族化合物を含有そして-45℃以下のガラス転移温度を有そしてゴム混合物における微細粉末沈降珪酸とカーボンブラックとの重量比が1:2～20:1である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種類のジエン系エラストマー、フィラーとしての少なくとも微細粉末沈降珪酸およびカーボンブラック、可塑剤、少なくとも1種類のシラン系連結剤並びに他の通例の添加物を含有する芳香族プロセス油不含加硫性ゴム混合物において、該混合物が

— 可塑剤として5～60phr(100重量部のゴム総重量を基準とする重量部)の少なくとも1種類の鉱油系可塑剤および1～20phrの少なくとも1種類のグリセリドおよび/またはファクチスを含有し、該可塑剤が鉱油系可塑剤の総重量を基準として(IP346に従う方法によりDMSO抽出で測定される)3重量%より少ない多環芳香族化合物を含有しそして-45℃以下のガラス転移温度を有しそして

— ゴム混合物における微細粉末沈降珪酸とカーボンブラックとの重量比が1:2～20:1であることを特徴とする、上記ゴム混合物。

【請求項2】 グリセリドが菜種油である請求項1に記載のゴム混合物。

【請求項3】 ジエン系エラストマーあるいは複数のジエン系エラストマーを天然ゴム、合成ポリイソブレン、ポリブタジエンおよびスチレン-ブタジエンコポリマーにより成る群から選択される請求項1または2に記載のゴム混合物。

【請求項4】 ゴム混合物における微細粉末沈降珪酸とカーボンブラックとの重量比が1:1～20:1である請求項1～3のいずれか一つに記載のゴム混合物。

【請求項5】 微細粉末沈降珪酸が35～350m²/gの窒素表面積および0.2～3.4mL/gの空隙率を有する請求項1～4のいずれか一つに記載のゴム混合物。

【請求項6】 100重量部の珪酸を基準として0.2～30重量部のシラン系連結剤を含有する請求項1～5のいずれか一つに記載のゴム混合物。

【請求項7】 10～80phrの珪酸および1～60phrのカーボンブラックを含有する請求項1～6のいずれか一つに記載のゴム混合物。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか一つに記載のゴム混合物を製造する方法において、

1) 少なくとも1種類のジエン系エラストマー、微粉末沈降珪酸、カーボンブラック、少なくとも1種類の鉱油系可塑剤および少なくとも1種類のグリセリドおよび/またはファクチス、少なくとも1種類のシラン系連結剤、並びに加硫系を除いた通常使用される添加物を180℃までの温度へのこの組成物の同時的加熱下に混合し、

2) 加硫温度より下の温度で加硫系を混入し、その際にこの混合が好ましくは次の相前後する加熱-および冷却サイクルの少なくとも1つを含むことを特徴とする、上記方法。

【請求項9】 請求項1～7のいずれか一つに記載の、硫黄で加硫したゴム混合物を含むゴム製品、特にタイヤのトレッド。

【請求項10】 少なくとも一部分が、請求項1～7のいずれか一つに記載の、硫黄で加硫したゴム混合物より成るタイヤトレッドを持つタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、少なくとも1種類のジエン系エラストマー、フィラーとしての少なくとも微細粉末沈降珪酸およびカーボンブラック、可塑剤、少なくとも1種類のシラン系連結剤並びに他の通例の添加物を含有する芳香族プロセス油不含加硫性ゴム混合物に関する。更に本発明はゴム混合物の製造方法並びにかかるゴム混合物をベースとするゴム製品に関する。

【0002】

【従来の技術】 粘度を下げて加工性を改善するために天然および合成ゴム並びにこれらのゴム混合物に可塑剤を添加することは公知である。この目的のために芳香族の石油精製物(芳香族プロセス油)の状態の市販の製品を使用することができる。この種の芳香族油は一方ではその粘性および/または硬度を下げる作用によって高粘性で未加硫のゴム成分の加工性の改善を可能とし、もう一方では硬度、引張試験での応力値(モジュール)および加硫生成物の可塑性を低下させる。しかしながらこれらの生成物は、床面の様な他の物体の表面と長期間接触する際に多かれ少なかれ広い範囲で褐色～黒色の一部が油状の斑点を表面に残すという欠点がある。これらの斑点は例えばタイヤ、コンベアーベルト、駆動ベルト、パッキン、ホース、靴底および他のゴム製品の貯蔵場所で見られる。これらの斑点はなかなか除去できない。更に、一般にカーボンブラックをフィラーとして含有する芳香族プロセス油含有加硫製品は、黒色のマークを物体の表面での摩擦によって残すという欠点を有する。例えばこれは飛行機のタイヤの摩擦によって飛行場の滑走路にはつきりと認めることができる。

【0003】 物理的性質が使用された可塑剤によって悪影響を受けない未着色加硫物を製造するために、ドイツ特許出願公開(A1)第3,941,246号明細書では、カーボンブラック含有ゴム混合物においてエステル(例えばジオクチルフタレート)、ナフテン系油、パラフィン系油またはそれらの混合物から選択される可塑剤を使用して更に液状のポリマー(例えば液状ポリイソブレン)および/またはアスファルトを添加することを提案している。しかしながらこれらの加硫物は表面の摩擦によって黒色のマークが後に残るという欠点がある。更にこの種のゴム混合物の場合には加工性に問題がある。特別な混合成分は均一に混合し難くそして加硫物に油状の滲み出し物が認められる。

【0004】 ヨーロッパ特許出願公開(A1)第0,7

08, 137号明細書には、摩擦による黒色のマークおよび加硫物が表面に長期間接触することによる該表面の暗色変色が生じるという欠点を有していないと報告される加硫物が開示されている。この目的のために、ゴム混合物が芳香族プロセス油を含まないが、これに少なくとも1種類の可塑剤（例えばジオクチルフタレート）、液状ポリマーおよび/またはアスファルトを含有させ、かつフィラーとして珪酸とカーボンブラックとを1:1～20:1の容量比で含有せらるが提案されている。このゴム混合物の場合も加工性に問題があり、完全に均一に混合することが困難でありそしてこの場合にも加硫物に油状滲み出し物が認められる。フタレート系可塑剤については更に衛生上あるいは臭気上の重大な問題が予想される。更にヨーロッパ特許出願公開（A1）第0,708,137号明細書で提案される液状ポリマーは多量に使用し難く、かつ価格が高い。液状の数種類だけのポリマー、例えばポリイソブレンしか示されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、良好に加工でき且つ混合できそしてその加硫物が摩擦による黒色のマークの発生および加硫物が表面に長期間接触することによる該表面の暗色変色が生じるという欠点を有していない加硫性ゴム混合物を提供することである。同時に、かかる混合物より成る加硫生成物（ゴム製品）、例えばタイヤトレッドを有するタイヤが公知のゴム混合物より成る製品に比べて物理的性質に欠点を有しているべきでない。

【0006】

【課題を解決するための手段】これらの課題は、
- 可塑剤として5～60phrの少なくとも1種類の鉱油系可塑剤および1～20phrの少なくとも1種類のグリセリドおよび/またはファクチスを含有し、該可塑剤が鉱油系可塑剤の総重量を基準として（IP346に従う方法によりDMSO抽出で測定される）3重量%より少ない多環芳香族化合物を含有しそして-45℃以下のガラス転移温度を有しそして

- 微細粉末沈降珪酸とカーボンブラックとの重量比が1:2～20:1であることを特徴とする、芳香族プロセス油不含加硫性ゴム混合物によって解決される。

【0007】これらの各段階で使用される表示“phr”（100重量部のゴムを基準とする部）はゴム工業において通常使用される混合物用量表示である。この場合、個々の物質の重量部の配量供給は常に100重量部のゴム混合物組成物を基準としている。

【0008】芳香族プロセス油とは、ASTM-D2140に従って25%以上、好ましくは35%以上の芳香族成分（C_A）、45%より少ないナフテン系成分（C_N）および45%より少ないパラフィン系成分（C_P）を含有する鉱油系可塑剤を意味する。芳香族プロセス油のASTM-D2140に従う粘度-密度定数（VD

K）は0.9より大きい。更にASTM-D2226に従う芳香族プロセス油は101および102の種類の油に分類される。

【0009】多環式芳香族化合物には縮合した3つより多い芳香族環を有している芳香族炭化水素およびそれから誘導される硫黄および/または窒素含有ヘテロ環式化合物が含まれる。環は短いアルキル基または脂環式アルキル基で置換されていてもよい。

【0010】ファクチスは不飽和の動物性油、植物性油または合成油（例えば菜種油またはヒマシ油）と硫黄、硫化水素、二硫化塩素、四塩化珪素またはジイソシアネートとの反応生成物あるいは架橋生成物である。更なる詳細は例えばJ. Schnetger, Lexikon der Kautschuk-Technik, Huthig Buch出版社、第2版、ハイデルベルグ、1991に記載されている。

【0011】本発明者は驚くべきことに、鉱油系可塑剤とグリセリドおよび/またはファクチスとのこの種の組合せ物および芳香族プロセス油不含の加硫性ゴム混合物中の珪酸とカーボンブラックとの比は問題なく加工および混合されそして同時にこれらの混合物より成る加硫物が摩擦による不所望のマークおよび斑点の形成を示さないことを確認した。加硫物あるいは加硫生成物の物理的性質はマイナスの影響を受けず、その一部はそれどころか著しく改善される。改善はタイヤトレッドが加硫したゴム混合物を含有するタイヤの転がり抵抗、冷間特性、濡れグリップ性および乾燥制動性で確かめができる。驚くべきことにグリセリドおよび/またはファクチスとの本発明の特別な組合せおよび珪酸とカーボンブラックとの上記比によって、低いガラス転移点の油を使用することによる濡れグリップ性の悪化、例えば一般に混合物のガラス転移温度の低下に伴い発生するそれが生じないようにすることができる。混合物の低いガラス転移温度から生じる他のプラスの性質、例えば低い転がり抵抗、良好な冷間特性および（ABSを用いてのまたは用いないでの）良好な乾燥制動性がそれにもかかわらず維持されるかまたはそれどころか改善される。

【0012】加えて、使用される可塑剤はフタレート可塑剤と比較して、環境および衛生に当り触りがない。更にこのものは市販されている。

【0013】混合物中に20phrより多いグリセリドおよび/またはファクチスが存在する場合には、グリセリドあるいはファクチスとゴムとの間に相容性がないという欠点がある。

【0014】IP 346法に従うDMSO抽出で測定される多環式芳香族化合物の含有量（PCA-含有量）が鉱油系可塑剤の総重量を基準として3重量%より少なくしてガラス転移温度が-45℃以下である鉱油系可塑剤としては、原則として、これらの値を満足しつつ当業者に知られるあらゆる鉱油系可塑剤を利用することが

できる。この種の鉱油系可塑剤には例えば、重油留出物の溶剤抽出によってまたは（水素化）触媒の存在下での重油留分の水素化処理によって得られそしてその時点での比較的高い使用性のために本発明のゴム混合物において特に有利に使用されるMES（穏やかな抽出での溶媒和物）またはTDAE（処理された蒸留物の芳香族抽出物）もある。これらの鉱油系可塑剤に関しては、この関係でV. Null. "Safe Process Oil for Tires with Low Env*

PCA-含有量：最高2.90重量% (IP346による)

ガラス転移温度：-58±3°C (ASTM-E1356による)

15°Cでの密度：907 kg/m³ (ASTM-D4502による)

流动点（固化点）：3°C (ASTM-D97による)

40°Cでの粘度：200±30 mm²/s (ASTM-D445による)

100°Cでの粘度：15±2 mm²/s (ASTM-D445による)

20°Cでの屈折率：1.500±0.005 (ASTM-D2159による)

粘度-密度定数：0.845±0.020 (ASTM-D2140による)

硫黄含有量：1.0重量% (ASTM-D2822による)

炭化水素含有量

芳香族系(CA)：11~17% (ASTM-D2140による)

ナフテン系(CN)：25~32% (ASTM-D2140による)

パラフィン系(Cc)：54~68% (ASTM-D2140による)

引火点：少なくとも220°C (ASTM-D92による)

水含有量：0.5% (ASTM-D6304-98aによる)

可塑剤としては例えばDeutschen Shell AGの市販品Catenex^(R) SNRを使用することができる。

【0016】本発明のゴム混合物は別の可塑剤として少なくとも1種類のグリセリド、グリセリンのエステルおよび/またはファクチスを含有する。グリセリドとして自然環境を汚染しない植物または動物起源の天然のトリグリセリドを使用する場合が特に有利である。特に有利に加工される安価な菜種油を使用するのが有利である。

【0017】加硫性ゴム混合物は少なくとも1種類のジエン系エラストマーを含有している。ジエン系エラストマーは少なくとも一部は共役ジエンから誘導される不饱和の炭素鎖を有するあらゆるゴムである。ゴム混合物中のジエン系エラストマーあるいは複数のジエン系エラストマーが天然ゴム、合成ポリイソブレン、ポリブタジエンおよびスチレン-ブタジエンコポリマーより成る群から選択される場合が特に有利である。これらのジエン系エラストマーは本発明のゴム混合物に良好に加工されそして鉱油系可塑剤および菜種油との相容性がある。

【0018】スチレン-ブタジエンコポリマーとは例えばアルキルリチウムの使用下に有機溶剤中で製造することができる約15~45重量%のスチレン含有量を有する溶液重合したスチレン-ブタジエンコポリマー(S-SBR)である。S-SBRをフィラーとして珪酸を含有する例えばタイヤのトレッドで使用することが、小さいヒステリシスのために動力学的交番応力(He 50

*ironmental Impact"、Kautschuk Gummi Kunststoffe, 12/1999, 第799~805頁に実験的に説明されている。ゴム混合物中でこの種の鉱油系可塑剤を用いることは例えばヨーロッパ特許出願公開(A2)第940,462号明細書からも公知である。

【0015】以下の性質を有する鉱油系可塑剤が有利に使用される：

at-bild-up)のもとでの転がり抵抗および熱発生の低下という長所をもたらす。乳化重合したスチレン-ブタジエンコポリマー(S-SBR)並びにE-SBRとS-SBRとの混合物も使用することができる。E-SBRのスチレン含有量は約15~50重量%でありそしてスチレンと1,3-ブタジエンとを水性エマルジョンの状態で共重合することによって得られた従来技術から公知の種類を使用することができる。混合物中のE-SBRはS-SBRとの比で加工の際の改善を合わせてもらし得る。

【0019】ジエン系エラストマーとしてのゴム混合物がポリブタジエンを含有する場合には、該ポリブタジエンがシス-1,4-並びにビニル-ポリブタジエン(40~90モル%のビニル含有量)であるのが適している。例えば希土類金属の触媒の存在下に溶液重合によって製造できる90モル%より多い割合でシス-1,4-成分を含有するシス-1,4-ポリブタジエンを用いるのが特に有利である。かかるシス-1,4-ポリブタジエンは低いガラス転移温度を有しており、このことが例えばこのものから製造されるタイヤ用トレッドの場合に転がり抵抗、摩耗および冷間特性にプラスに作用する。

【0020】更にゴム混合物がジエン系エラストマーとしてポリイソブレンを含有していてもよい。この場合、シス-1,4-ポリイソブレン並びに3,4-ポリイソブレンが適している。勿論、>90モル%の割合でシス-1,4-成分を含有するシス-1,4-ポリイソブレ

ンを用いるのが特に有利である。一方においては、かかるポリイソプレンを立体特異性重合によって溶液中でチグラー・ナッタ触媒を用いてまたは微細分散したアルキルリチウムを用いて得ることができる。もう一方においては天然ゴムであつて該天然ゴム中のシス-1, 4-ポリイソプレンの割合が99モル%より多いシス-1, 4-ポリイソプレンが適している。

【0021】天然ゴムでは加工挙動が改善されそして加硫物の原料強度、コンフェクション接着性(Konfektionsklebrigkei)、耐衝撃性および耐引き裂け伝播性が向上される。

【0022】本発明の特に有利な実施態様によればゴム混合物中の微細粉末珪酸とカーボンブラックとの重量比は1:1～20:1である。珪酸含有量の多い混合物が適しており、この場合にはかかる混合物はタイヤトレッドに利用すると、転がり抵抗およびABSでの制動に有利である。

【0023】本発明によれば原則として、ゴム混合物の製造で通常に使用されそしてこの分野で活躍する当業者に知られていると思われる微細粉末珪酸を使用することができる。しかしながら35～350m²/g、好ましくは100～250m²/gの窒素表面積(BET表面積)(ISO5794/Annex-Dによる)、30～350m²/g、好ましくは100～250m²/gのCATB-表面積(ASTM-D3765による)、0.2～3.4mL/g、好ましくは0.7～1.7mL/gの空隙率(DIN66133による)、10～150μm、好ましくは10～100μmの平均粒度および50～300mL/100g、好ましくは150～250mL/100gのDBP-価(ASTM-D2414による)のDBP価を有する珪酸を使用するのが特に有利である。従って珪酸としては例えは高分散珪酸としてのDegussa社のVH3タイプ(取扱名)、いわゆるHD-珪酸(例えはDegussa社のUltrasil7000)を使用することができる。

【0024】加工性を改善するためにおよびゴムに珪酸を結合させるために一般にゴム混合物中にシラン連結剤を添加することができる。シラン連結剤はゴムあるいはゴム混合物を(その場で)混合する間にまたはゴムに珪酸を添加する前に既に前処理(予備変性)の意味で珪酸の表面シラノール基と反応させる。シラン連結剤としてはこの場合にはゴム混合物で使用するために当業者に知られているあらゆるシラン連結剤を使用することができる。当業者に知られるかゝる連結剤は珪素原子に放出基として少なくとも1つのアルコキシ基、シクロアルコキシ基またはフェノキシ基を持ちそして別の官能性基として場合によっては開裂後にポリマーと化学反応を開始し得る基を持つ二官能性のオルガノシランである。最後に挙げた基としては例えは次の化学基が適している: -SCN、-SH、-NH₂ または-S_x- (x=2～8)。

シラン連結剤としては例えは3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-トリシアナート-プロピルトリメトキシシランまたは2～8個の硫黄原子を持つ3, 3'-ビス(トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィド、例えは3, 3'-ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(TESPT)、相応するジスルフィドまたは色々なポリスルフィドを色々な割合で含有するポリスルフィドの混合物を使用することができる。この場合TESPTは例えは工業用カーボンブラック(Degussa社の市販品名X50S)との混合物として使用することができる。シラン連結剤は、ゴムに珪酸を最適に結合することができるので、100重量部の珪酸を基準として0.2～30重量部、好ましくは1～15重量部の量で使用される。

【0025】本発明のゴム混合物ではカーボンブラックとして以下の特徴を有する当業者に公知のカーボンブラックを使用することができる: 90～200mL/100gのジブチルフレート価(DBP-価、ASTM-D2414に従う)、80～170m²/gのCTAB-価(ASTM-D3765による)、10～250g/kgの沃素価(ASTM-D1510)。

【0026】本発明のゴム混合物には別のフィラーとして当業者に知られるあらゆるフィラーを混入することができる。例えは酸化アルミニウム、アルモシリケート、白亜、澱粉および酸化マグネシウムを挙げることができる。

【0027】本発明の特に有利な実施態様によればゴム混合物は10～80phrの微粉末沈降珪酸および1～60phrのカーボンブラックを含有している。

【0028】更に本発明のゴム混合物は通常の添加物を通常の重量部数で含有していてもよい。これらの添加物には老化防止剤、例えはN-フェニル-N'-(1, 3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン(6PPD)、N-イソプロピル-N'-(フェニル-p-フェニレンジアミン(IPPD)、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン(TMQ)および他の物質、例えはJ. Schnetger, Lexikon der Kautschuktechnik, 第二版, Huetig Buch出版社、ハイデンベルグ、1991、第42～48頁から公知なようなもの、活性剤、例えは酸化亜鉛および脂肪酸、例えはステアリン酸およびワックス並びに素練り助剤、例えは2, 2'-ジベンズアミドジフェニルジスルフィド(DBD)がある。

【0029】加硫は硫黄または硫黄供与体の存在下に実施する。この場合幾種かの硫黄供与体は同時に加硫促進剤としても作用し得る。硫黄または硫黄供与体は最終混合段階で当業者が慣用する量(0.4～4phrの硫黄、特に好ましくは1.5～2.5phrの量)でゴム混合物に添加される。

【0030】更にゴム混合物は加硫に必要な時間および/または必要な温度を制御そして加硫物の性質に改善

するために、加硫に影響を及ぼす物質、例えば加硫促進剤、加硫抑制剤および加硫反応活性剤を通常使用される量で含有していてもよい。この場合に、加硫促進剤は例えば以下の促進剤の群から選択することができる：例えば2-メルカプトベンゾチアゾール、スルフェンアミド促進剤、例えばベンゾチアゾール-2-シクロヘキシルスルフェンアミド(CBS)、グアニジン促進剤、例えばN, N'-ジフェニルグアニジン(DPG)、ジチオカルバマート促進剤、例えばジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、ジスルフィド。促進剤は相互の組合せとしても使用できる。その際に相乗効果が得られる。

【0031】本発明のゴム混合物の製造は、最初に一または複数の混合段階で少なくとも1種類のジエン系エラストマー、微粉末沈降珪酸、カーボンブラック、少なくとも1種類の鉱油系可塑剤および少なくとも1種類のグリセリド、および/またはファクチス、少なくとも1種類のシラン系連結剤、並びに加硫系(硫黄あるいは硫黄放出体および促進剤)を除いた通常使用される添加物を当業者に知られた混合装置、例えば内部混合機中で180℃までの温度で混合して行なう。第一の混合段階で少なくとも130℃の温度、好ましくは145~170℃の温度に調整する。

【0032】混合物の各成分は一気に且つ問題なく均一な混合物に加工される。次いで加硫系の混入は加硫温度以下の温度で行なう。

【0033】この方法は混合する間に、混合物を最初に所定の温度に加温しそして次に加硫温度以下の温度に再び冷却するようにして進めてよい。このサイクルを少なくとも一度実施しそして場合によっては複数回繰り返してもよい。

【0034】次いでゴム混合物を例えば押出工程によって更に加工し、相応する形状、例えばトレッド未加工品とする。こうして製造されたトレッド未加工品はタイヤ未加工品、特に自動車タイヤトレッド未加工品の製造の際に公知の様に貼り合わされる。

【0035】加硫後に、得られた製品(ゴム製品)は、摩擦による黒色のマークおよび製品と表面が長時間接触していることによる該表面の暗色への変色を引き起こさないという長所を有している。この場合、加硫したゴム混合物は例えば自動車空気タイヤ、コンベアーベルト、駆動ベルト、パッキン、ホースおよび靴底で使用される。同時にこの加硫製品、例えばタイヤは公知のゴムより成る製品に比べて物理的性質に欠点がない。タイヤの場合には、空気タイヤ全部が唯一の混合物で製造されているかまたは例えばカップおよびベース構造を有し、車

道と接触する面またはこの面の一部が本発明のゴム混合物で製造されていることが重要である。

【0036】本発明を表1~3に総括掲載する幾つかの実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0037】表1~3に総括的に示す混合例の量表示は、100重量部のゴム全体を基準とする重量部(p h r)である。

【0038】(V)で示した混合物1、4および7は芳香族系プロセス油およびカーボンブラックを含有する比較用混合物である。(V)で示した混合物2、5および8は芳香族系プロセス油およびカーボンブラックおよび珪酸を含有する比較用混合物である。(E)で示した混合物3、6および9は、IP-346法に従ってDMSO-抽出で測定された多環芳香族化合物含有量が鉱油系可塑剤の総重量を基準として3重量%より少なくそして-45℃より下のガラス転移点を有する鉱油系可塑剤および菜種油並びに珪酸:カーボンブラック比1:2~20:1を有する本発明の混合物である。混合物1~3、4~6および7~9はそれぞれそれらの中で比較できる群を形成しており、それらの群の内で個々の例は同じポリマー組成を有している。全混合物1~9の成分は均一な混合物に良好に加工されている。

【0039】全混合物から160℃で加圧下に20分加硫することによって試験体を製造し、これらの試験体を用いてゴム工業において典型的な材質について測定する。試験体の試験のために以下の試験方法を使用した：

- DIN 53504に従う室温での引張強度
- DIN 53504に従う室温での応力値(300

30%)

- DIN 53504に従う室温での引裂き応力
- DIN 53505に従う室温でのショア-A硬度
- DIN 53512に従う室温での弾性反発(rebound d)
- DIN 53516に従う摩擦

更に加硫試験体を、表面上で摩擦した際、例えば高光沢紙上で摩擦した際に不所望の黒色マークが残るかどうかおよび室温で表面に1日にわたって接触させた際に斑点が残る(++:マークおよび斑点が観察されたことを意味し、+:弱いマークが観察されたことを意味し、-:マークも斑点も観察されないことを意味する)かどうかについて試験する。

【0040】

【表1】

11

12

成分	単位	1(V)	2(V)	3(E)	4(V)	5(V)	6(E)
天然ゴム	phr	80,0	80,0	90,0	-	-	-
E-SBR ^a	phr	-	-	-	80,0	80,0	80,0
BR ^b	phr	-	-	-	20,0	20,0	20,0
S-SBR ^c	phr	20,0	20,0	20,0	-	-	-
カーボンブラックN121	phr	55,0	5,0	5,0	70,0	5,5	5,5
珪酸 ^d	phr	-	50,0	50,0	-	55,0	55,0
芳香族プロセス油 ^e	phr	22,0	22,0	-	32,0	32,0	-
鉛油系可塑剤 ^f	phr	-	-	16,0	-	-	27,0
菜種油	phr	-	-	6,0	-	-	5,0
TESPT ^g	phr	-	5,0	5,0	-	5,5	5,5
酸化亜鉛	phr	3,0	3,0	3,0	2,5	2,5	2,5
ステアリン酸	phr	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
老化防止剤 IPPD	phr	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
パラフィンワックス	phr	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
DPG	phr	-	1,2	1,2	0,4	0,6	0,6
CBS	phr	1,8	1,6	1,6	1,3	1,5	1,5
硫黄	phr	1,2	1,4	1,4	1,9	2,0	2,0
性質							
室温での引張強度	N/mm ²	17,5	18,9	18,1	16,4	16,9	16,2
応力値300%	N/mm ²	8,2	8,3	8,5	6,2	6,3	6,5
室温での引裂き応力	%	480	470	469	460	465	459
ショアA硬度	ショアA	54	54	65	62	63	63
室温での弾性反撃	%	42	41	42	34	33	35
DIN摩擦	mm ²	119	125	126	96	105	101
基体へのマーク/痕跡		++	+	--	++	+	--
表面接触での斑点発生		++	++	--	++	++	--

【0041】

30 【表2】

成分	単位	7(V)	8(V)	9(E)
天然ゴム	phr	-	-	-
E-SBR ^a	phr	100,0	100,0	100,0
BR ^b	phr	-	-	-
S-SBR ^c	phr	-	-	-
カーボンブラックN121	phr	75,0	6,0	6,0
珪酸 ^d	phr	-	60,0	60,0
芳香族プロセス油 ^e	phr	34,0	34,0	-
鉱油系可塑剤 ^f	phr	-	-	26,0
菜種油	phr	-	-	8,0
TESPT ^g	phr	-	6,0	6,0
酸化亜鉛	phr	2,5	2,5	2,5
ステアリン酸	phr	1,0	1,0	1,0
老化防止剤 IPPD	phr	1,0	1,0	1,0
パラフィンワックス	phr	1,0	1,0	1,0
DPG	phr	0,2	0,8	0,8
CBS	phr	1,3	1,4	1,4
硫黄	phr	2,0	2,1	2,1
性質				
室温での引張強度	N/mm ²	14,5	14,3	14,2
応力値 30.0%	N/mm ²	6,1	6,4	6,3
室温での引裂き応力	%	504	510	517
ショアA硬度	ショアA	63	62	64
室温での弾性反撥	%	29	28	30
DIN摩擦	mm ³	110	107	109
基体へのマーク/痕跡		++	+	--
表面接触での斑点発生		++	++	--

a : SBR1500、製造元 : Bayer AG、ドイツ国

b : CB10、製造元 : Bayer AG、ドイツ国

c : Calprene 1204、製造元 : Repsol、スペイン

d : Ultrassiil VN3、製造元 : Degussa AG、ドイツ国

e : Mobil sol 30、製造元 : Mobil、英国

f : Cantenex SNR、製造元 : Shell AG、ドイツ国

g : Si 69、製造元 : Degussa AG、ドイツ国

表1および2から、本発明のゴム混合物より成る加硫物がその物理的性質において測定精度の範囲において決して劣っていないことを明らかにしている。しかしながら混合物3、6および9は比較用混合物と反対に基体への摩擦によってマークを生じないし、表面との長期間の接触でも斑点を形成しない。これは、特別な鉱油系可塑剤

と菜種油との本発明の組合せおよび珪酸とカーボンブラックとの特別な比によって始めて達成される。カーボンブラックの一部を珪酸に単に交換するだけでは、例2、5および8から判る通り、本発明の課題を解決しない。

【0042】タイヤトレッドを本発明の混合物から製造した場合には、タイヤは例え黒色のブレーキ跡を示さない。このタイヤは、地面に斑点を残すことなく問題なく淡色の基体の上に載せたりまたは止めることもできる。タイヤの物理的性質は慣用の混合物より成るタイヤに比較して劣化することがない。この物理的性質を示すために、タイヤトレッドを慣用の混合物（タイヤ10および12）および本発明の混合物（タイヤ11および13）から製造した例え185/65 R14Qおよび175/70 R13Qの寸法の自動車空気タイヤを用いるタイヤ実験を実施する。比較用成分を有する混合物組成物およびタイヤ結果を表3に示す。これらの混合物

は通常の架橋化学品および老化防止剤を含有している。

慣用の混合物より成るタイヤトレッドを有するタイヤの

タイヤ特性を100と仮定すると、相応する性質での改*

*善は100より大きい値を示す(割合)。

【0043】

【表3】

タイヤ実験		10	11	12	13
タイヤ寸法		185/65 R 14 Q	185/65 R 14 Q	175/70 R 13 Q	175/70 R 13 Q
トレッド組成	単位				
天然ゴム	phr	70	70	66	66
E-SBR*	phr	15	15	18	18
BR*	phr	15	15	16	16
カーボンブラックN 339	phr	65	60	58	58
珪酸*	phr	20	30	20	30
芳香族プロセス油*	phr	41,625	-	40,75	-
鉱油系可塑剤*	phr	-	41,625	-	40,75
菜種油	phr	5	5	10	10
TESPT*	phr	4	4	4	4
タイヤトレッドの性質					
ABSでのウェット制動		100	101	100	101
転がり抵抗		100	103	100	103
冷間特性		100	102	100	102

本発明の混合物、従って特別な鉱油系可塑剤、菜種油および規定した珪酸とカーボンブラックとの比を用いたタイヤの場合、タイヤ特性、即ちABSでのウェット制動性、転がり抵抗および冷間特性の向上を明記することができた。菜種油および本発明に従う範囲1:2~20:

1を外れる珪酸:カーボンブラック重量比と一緒に芳香族プロセス油を単に使用した場合に比較して、本発明の混合物は斑点の発生および摩擦によるマーク発生の他にタイヤ特性に更に追加的長所をもたらす。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 08 K 5/103

5/541

C 08 L 7/00

91/00

91/02

識別記号

F I

マークコード(参考)

C 08 K 5/103

C 08 L 7/00

91/00

91/02

C 08 K 5/54

(72) 発明者 リヒャルト・ルッセル

ベルギー国、アイナッテン、ヘブシャイダ

ーハイデ、61

F ターム(参考) 4J002 AC011 AC031 AC061 AC081

AE013 AE052 DA037 DA049

DJ016 EH048 EX039 EX079

EX089 FD022 FD023 FD028

FD149 FD209 GM00 GM01

GN01